

管式静态混合反应器中加入共溶剂制备生物柴油

孟中磊, 蒋剑春*, 李翔宇, 应浩, 许玉

(中国林业科学研究院 林产化学工业研究所; 国家林业局 林产化学工程重点开放性实验室, 南京 210042)

摘要: 用菜籽油毛油和甲醇为原料, KOH 为催化剂在自制的管式静态混合反应器中连续化制备生物柴油, 研究了加入共溶剂四氢呋喃或者丁酮时, 对生物柴油产率的影响。实验发现加入共溶剂, 可以明显提高生物柴油的产率。在以醇油摩尔比 6:1, 催化剂 KOH 占油脂质量的 1%, 加导热油的温度控制在 250~270℃, 原料通过管式反应器的流速为 5 L/min 的条件下, 原料通过管式静态混合反应器一次的产率, 由未加共溶剂时的 56%, 提高到 80% 以上, 最高产率则由未加共溶剂的 76.5%, 提高到了 94.1%。在管式静态混合反应器中适当减少共溶剂的用量, 生物柴油的产率变化不大。加入共溶剂, 反应可以在 6~9 min 达到 90% 以上的产率。

关键词: 生物柴油; 管式静态混合反应器; 四氢呋喃; 丁酮; 连续化

中图分类号: TQ51

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2008)-8-0193-04

孟中磊, 蒋剑春, 李翔宇, 等. 管式静态混合反应器中加入共溶剂制备生物柴油[J]. 农业工程学报, 2008, 24(8): 193—196.

Meng Zhonglei, Jiang Jianchun, Li Xiangyu, et al. Continuous preparation of biodiesel with co-solvent in tubular static mixer[J]. Transactions of the CSAE, 2008, 24(8): 193—196.(in Chinese with English abstract)

0 引言

生物柴油是一种绿色环保非常有前途的可再生能源, 在各国都受到了普遍重视, 制备它的方法也多种多样, 粗略的可分为间歇和连续化两种生产工艺^[1-4]。连续化生产工艺在经济和环保方面都具有较多优势, 国内研究的有固定床阳离子交换树脂、滴流床反应器、过程强化装置以及两步酯化反应与分离塔结合等^[5-8]连续化制备生物柴油的方法, 在连续化生产中, 管式反应器应用较多。

贺华阳等^[9]用逐步加热的超临界甲醇法在管式反应器中制备了生物柴油。吕鹏梅等^[10]研究了在活塞流中用高酸值油料制备生物柴油。刘启栋等^[11]比较了在管式反应器和高压反应釜中进行超临界甲醇法制备生物柴油的优劣, 认为管式反应器的混合效果不如反应釜。陈文等^[12]在自制的管式反应器中用超临界甲醇法制备了生物柴油, 并研究了溶剂四氢呋喃(THF)的加入对生物柴油产率的影响。超临界甲醇法制备生物柴油不需要加入催化剂, 对后续的甘油处理回收有利, 但要达到超临界的条件, 需要极高的压力和温度, 加大了操作难度。Noureddini H 等^[13]研究了在静态混合反应器中制备生物柴油的各影响因素。Harvey AP 等^[14]研究了在振荡流管式反应器中制备生物柴油, 并用菜籽油为原料, NaOH 作催化剂进行了

试验性生产。连续生产生物柴油工艺, 最关键的是在较短的时间内使甲醇和油脂完成酯交换反应, 由于甲醇和油脂是不能完全互溶的两相体系, 通常情况下它们之间的反应较慢, 利用静态混合反应器和振荡流管式反应器就是为了增加相接触面来加速反应。此外还可以在反应体系中加入能同时溶解甲醇和油脂的共溶剂, 使反应在单一的均相状态下快速完成。加拿大的 BIOX 公司^[15]采用专利 US6642399A, 在制备生物柴油中加入共溶剂 THF, 利用管式反应器实现了连续化制备生物柴油。

本实验利用加入共溶剂来促进甲醇与油脂的互溶, 同时利用管式静态混合反应器的强混合作用和优良的传热性能, 在自制的管式反应器装置中制备了生物柴油, 考查了共溶剂用量改变以及反应时间和温度对生物柴油产率的影响。

1 试验材料与方法

1.1 原料及主要仪器设备

原料: 菜籽油毛油(市售); 甲醇、四氢呋喃和丁酮皆为分析纯(AR), 由上海化学试剂有限公司和国药集团化学试剂有限公司提供; KOH 分析纯, 购自上海九亿化学试剂有限公司。

分析仪器: 美国安捷伦气相色谱质谱仪: Agilent Technologies 6890N。

反应设备: 自制连续化管式静态混合反应装置, 见图 1。

1.2 管式静态混合反应器中均相连续化制备生物柴油

取一定量的菜籽油毛油(酸值 6.0)、甲醇和催化剂 KOH 并加入一定量的共溶剂, 搅拌后加入管式反应器装置的原料罐中(容积为 10 L), 开启油泵将原料打入管式反应器中, 原料经管式静态混合反应器后流入产物贮罐 a

收稿日期: 2006-10-01 修订日期: 2007-05-01

基金项目: 国家林业局 948 创新项目资助(2006-4-C05)

作者简介: 孟中磊(1980—), 男, 河南平顶山人, 主要从事生物柴油制备利用的研究。南京市锁金五村 15 号 中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 210042。Email: mengzhonglei2008@163.com。

※通讯联系人: 蒋剑春, 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事生物质能源利用的研究。南京市锁金五村 15 号 中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 210042

中,开启贮罐 a 下面的阀门,可以使产物通过高压油泵循环流过管式静态混合反应器。实验过程中记录加热管式反应器的油浴温度,产物贮罐 a 的温度,并每隔一段时间从贮罐 a 中取样进行分析。待反应将要结束时,将贮罐 a 的上阀门打开,将共溶剂和剩余的甲醇蒸出,冷凝后进入回收甲醇贮罐。

1.3 生物柴油产率及其成分分析

将样品静置分层后,取上层粗生物柴油进行减压蒸

馏,真空度为 -0.1 MPa ,终温为 260°C ,得精制生物柴油。

$$\text{生物柴油产率} = \frac{\text{精制生物柴油}}{\text{精制生物柴油} + \text{蒸馏底液}} \times 100\%$$

生物柴油成分分析采用气相色谱与气相质谱联用(GC-MS),色谱分析条件:HP-5MS 毛细管色谱柱($0.25\text{ mm} \times 30\text{ m} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$),气化室温度 250°C ,柱温采用程序升温(初温 80°C ,保持 2 min ,升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$,终温 250°C ,保持 15 min)。

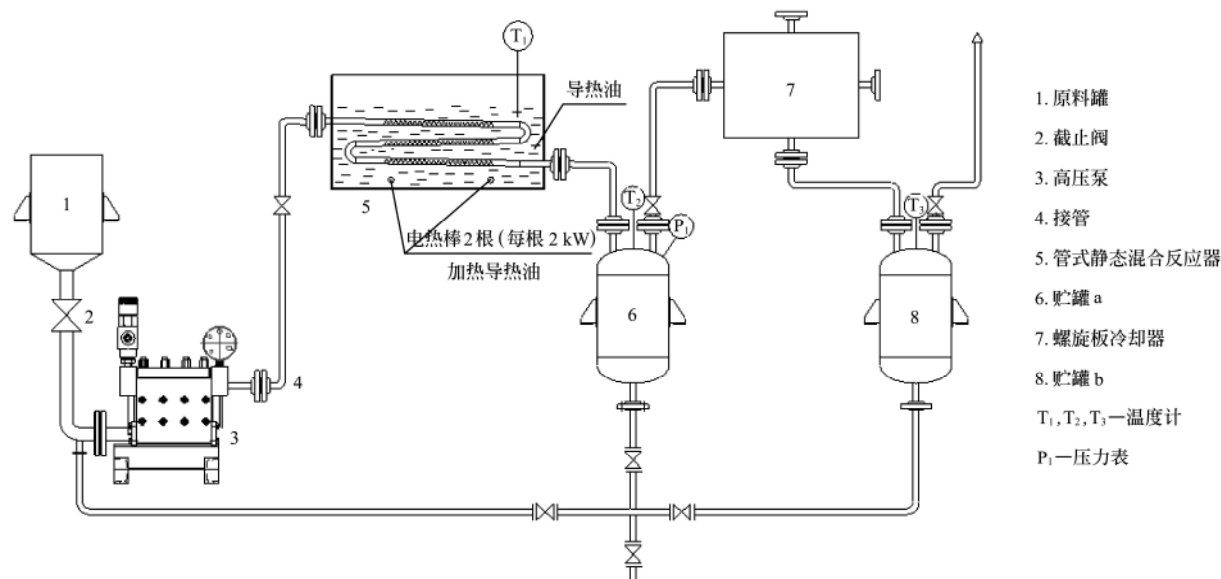


图1 连续化管式静态混合反应器装置流程图

Fig.1 Continuous process flow chart of biodiesel equipped with tubular static mixer

2 结果与讨论

2.1 未加共溶剂时通过管式静态混合器制备生物柴油情况

按醇油摩尔比 $6:1$,催化剂 KOH 占油脂质量的 1% ,不加共溶剂的时考察通过管式静态混合反应器制备生物柴油的情况见图2。其中加热管式反应器的导热油控温在 $250\sim 270^{\circ}\text{C}$,原料通过管式反应器的速率约为 $5\text{ L}/\text{min}$,原料经管式反应器被加热的升温速率约为 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。原料菜籽油毛油分别取 2 kg 和 4 kg 进行实验,原料油为 2 kg 时,从原料通过管式静态混合反应器一次时取第一个样,并计时,以后每隔 3 min 取一次样;原料油为 4 kg 时,当产物的温度(即贮罐 a)升到 65°C 时,取第一个样,以后每隔 10 min 取一次样。从图2中可以看出,原料油取 2 kg 时的产率高于原料为 4 kg 时的产率,而且延长循环时间对生物柴油产率的提高帮助不大。原因可能是,在高压油泵给料功率不变的情况,所用原料油脂的量少,一定时间内物料经过管式静态混合器的循环次数就多,原料升温速率就快,可以在较短时间升高到反应温度而且在贮罐 a 中的停留时间短,减少了热损失;所用的原料油脂的量多,原料升温速率慢,原料给定条件下不能在较短的时间内升高到所需的反应温度,同时在贮罐 a 中停留时间的延长增加了热量损失,使原料加热到所需温度需要较多的循环次数,这样增加了油脂与高温管壁接触发生

副反应的机会,所以原料为 4 kg 油脂的转化率较低。

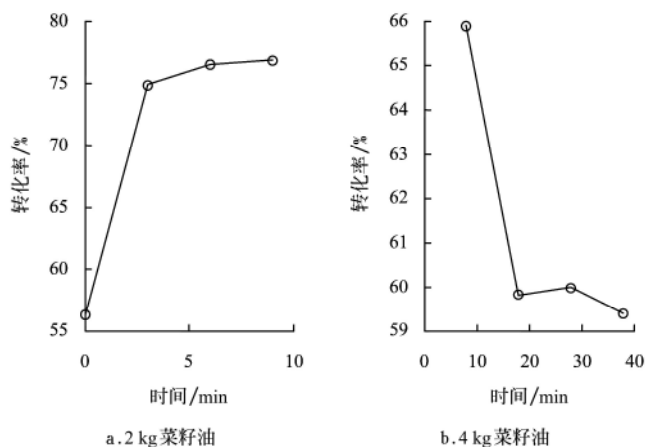


图2 未添加共溶剂时生物柴油产率随时间变化图

Fig.2 Biodiesel conversion ratio changing with time without any cosolvent

2.2 加入共溶剂量的多少对生物柴油产率的影响

由于国内外研究 THF 作为制备生物柴油的共溶剂较多,所以本实验也用 THF 作为共溶剂之一进行研究。按醇油摩尔比 $6:1$,催化剂 KOH 占油脂质量的 1% ,以管式静态混合反应器制备生物柴油来考察加入共溶剂 THF 对生物柴油产率的影响见图3。在试验中用浊点法,测得体系温度 65°C ,醇油摩尔比为 $6:1$ 时形成均相体系所需

共溶剂 THF 的最少用量为甲醇体积的一半。实验中原料菜籽油毛油取 4 kg，加热管式反应器的导热油控温在 250~270℃，原料通过管式反应器的速率约为 5 L/min，在原料通过时取第一个样，以后每隔 3 min 取一次样。从图 3 中可以看出，共溶剂的加入可以明显加快反应速率和提高生物柴油的产率，在均相条件下，原料通过管式静态混合器一次之后生物柴油产率便可达到 80% 以上，远高于未加共溶剂时的情况。从图 3 中还可以看出，在管式静态混合器中制备生物柴油，共溶剂 THF 的用量减少生物柴油的产率变化不大。

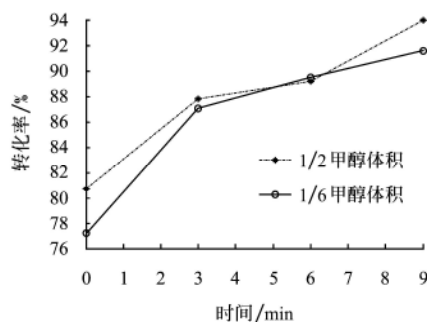


图 3 共溶剂 THF 的用量对生物柴油产率的影响

Fig.3 Effect of THF on biodiesel conversion

2.3 用丁酮作为共溶剂在管式静态混合反应器中制备生物柴油

由于本研究是在实验室小规模间歇式研究基础上，用连续化方法来制备生物柴油的。在选择共溶剂的时候，发现丁酮与 THF 促溶性能相近且价格较低廉，因此希望在生产中用丁酮来替代 THF 做共溶剂。用浊点法，测得体系温度 65℃，醇油摩尔比为 6:1 时形成均相体系所需共溶剂丁酮的最少用量为甲醇体积的 2/3。本试验中直接取较少的丁酮做共溶剂进行研究，图 4 是丁酮的加

入量分别为甲醇体积 1/6 和 1/12 时，生物柴油的产率随时间的变化曲线。原料菜籽油毛油的用量在丁酮的加入量为甲醇体积 1/6 时是 4 kg，在 1/12 时是 2 kg，其它条件同前。从图 4 还可看出当丁酮的加入量为 1/12 时经第一次循环其产率已经达 85%，3 min 后其产率已经超过 90%；丁酮的加入量为 1/6 时，在管式静态混合反应器中第一次循环的产率不足 30%，但到 6 min 时产率已经超过 94%。丁酮的加入量分别为甲醇体积 1/6 和 1/12 循环一次的时间相差不大，测量经第一次循环后反应物的温度，发现丁酮加入量为 1/12 甲醇体积时温度较高，这可能是第一次循环后产率不同的原因。

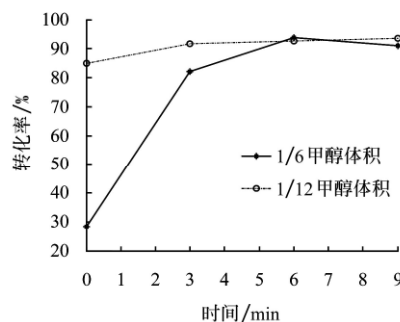


图 4 用丁酮作为共溶剂时生物柴油产率随时间变化图

Fig.4 Effect of butanone on biodiesel conversion

2.4 精制生物柴油成分分析

取精制生物柴油样品，用气质联用分析其成份，结果见图 5。从图 5 中可以看出，经过减压蒸馏后的生物柴油，其中保留时间为 13.82 的为棕榈酸甲酯，保留时间为 15.46 的为油酸甲酯，保留时间 15.55 的为亚油酸甲酯，保留时间 15.64 的为亚麻酸甲酯，保留时间为 15.73 的为硬脂酸甲酯，保留时间 17.26 的为花生一烯酸甲酯，保留时间 17.47 的为花生酸甲酯。

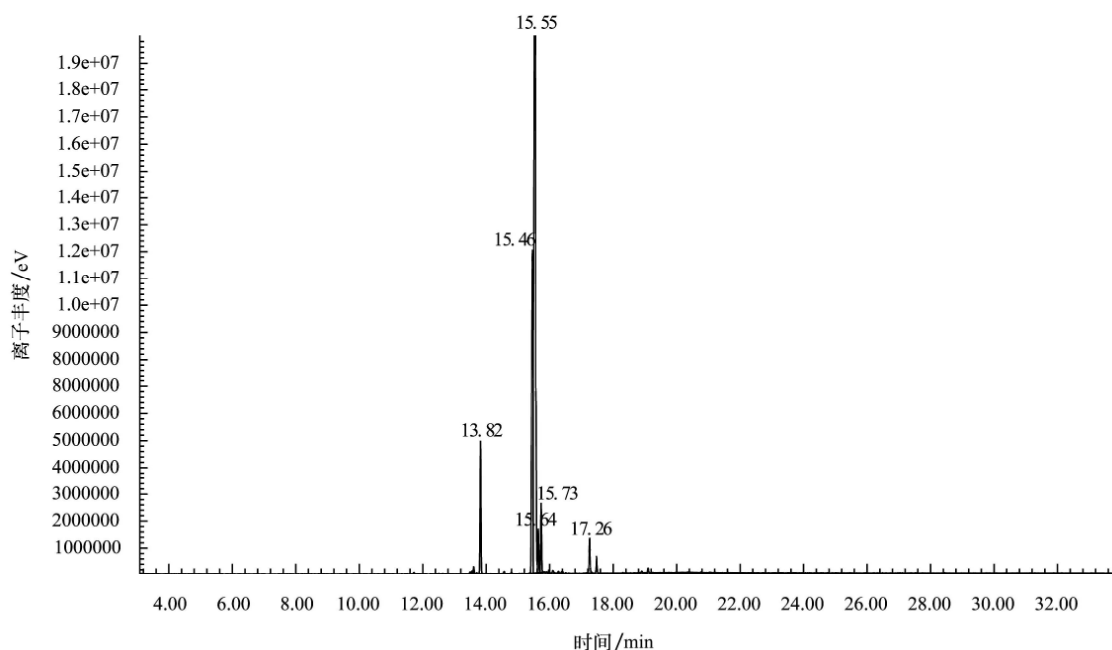


图 5 精制生物柴油的分子离子峰图

Fig.5 GC-MS of refined biodiesel

3 结 论

1) 利用管式静态混合反应器制备生物柴油时, 添加共溶剂可以提高生物柴油的产率, 使反应更快的进行, 适当减少均相共溶剂的用量对生物柴油的产率的影响不大。将管式静态混合反应器装置和共溶剂结合起来使用有非常明显的优点。

2) 在管式静态混合反应器中连续化制备生物柴油, 当原料油取 4 kg, 导热油控温在 250~270℃, 原料通过管式反应器的速率为 5 L/min 时, 原料经管式反应器被加热的升温速率约为 5℃/min, 在加入少量共溶剂 THF 或者丁酮情况下, 可在 6~9 min 内使反应的产率达到 94% 以上, 此时原料的温度在 65℃ 以上。

3) 在管式静态混合反应器中连续化制备生物柴油, 原料被加热的效率是关键因素之一。可以通过原料预热或者提高反应管的传热效率、增加管长等, 使原料经过管式反应器内的一次循环温度达到 65℃ 以上, 这样经过一次循环生物柴油的产率就可达到 90% 以上。

[参 考 文 献]

- [1] 袁振宏, 吕鹏梅, 孔晓英. 生物质能源开发与应用现状与前景[J]. 生物质化学工程, 2006, 40(增刊): 13—21.
- [2] 何祯祥, 王 伟, 阮成江, 等. 江苏省耐盐生物质能源植物选育和生物柴油制备研究[J]. 生物质化学工程, 2006, 40(增刊): 335—340.
- [3] 孟中磊, 蒋剑春, 李翔宇. 生物柴油制备工艺现状[J]. 生物质化学工程, 2007, 41(3): 59—65.
- [4] 李昌珠, 蒋丽娟, 程树棋. 生物柴油——绿色能源[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [5] 奚立民, 柯中炉, 陈建军. 固定床中树脂催化油脂副产物制备生物柴油[J]. 离子交换与吸附, 2007, 23(3): 223—22.
- [6] 张冠杰, 朱建良. 在滴流床反应器中油脂醇反应的初步研究[J]. 化工时刊, 2004, 18(9): 34—36.
- [7] 朱瑞林, 赵春振. 利用过程强化技术及其装置生产生物柴油[J]. 化工装备技术, 2007, 28(3): 20—23.
- [8] 张 欢, 孟永彪. 用棉籽油制备生物柴油[J]. 化工进展, 2007, 26(1): 86—89.
- [9] He H, Wang T, Zhu S. Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process[J]. Fuel, 2007, 86(3): 442—447.
- [10] 吕鹏梅, 李连华, 刘伟伟. 高酸值油料活塞流反应器制备生物柴油试验研究[J]. 现代化工, 2007, 27(9): 52—55.
- [11] 刘启栋, 王存文, 王为国. 超临界条件连续操作制备生物柴油的初步研究[J]. 化学与生物工程, 2006, 23(4): 26—28.
- [12] 陈 文, 王存文, 王为国, 等. 超临界甲醇法连续制备生物柴油[J]. 武汉工程大学学报, 2007, 29(2): 1—4.
- [13] Nouredini H, Medikonduru V, Harkey D. A continuous process for the conversion of vegetable oils into methyl esters of fatty acids[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1998, 175(12): 1775—1783.
- [14] Harvey A P, Mackley M R, Seliger T. Process intensification of biodiesel production using a continuous oscillatory flow reactor[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2003, 78(2-3): 338—341.
- [15] Fuels & Lubes International Group. Feedstock for novel biodiesel plant will come from chicken fat from S.E.Asia[J]. Fuels & Lubes International, 2004, 10(4): 30.

Continuous preparation of biodiesel with co-solvent in tubular static mixer

Meng Zhonglei, Jiang Jianchun^{*}, Li Xiangyu, Yin Hao, Xu Yu

(Institute of Chemical Industry of Forest Product, CAF; Key and Open Lab. on Forest Chemical Engineering, SFA, Nanjing 210042, China)

Abstract: A continuous process for biodiesel preparation was investigated in a pilot plant, using rapeseed oil and methanol as the feedstock, and KOH as the catalyst. The process was equipped with a tubular static mixing reactor and co-solvent such as tetrahydrofuran(THF) and butanone was added in. The experiment showed that the yield of biodiesel was improved evidently when co-solvent was added in. Compared with no co-solvent the conversion ratio of rapeseed oil to biodiesel increased from 56% to above 80% at feedstock passed the pipe once and the tiptop conversion ratio increased from 76.5% to 94.1% on the condition that molar ratio of methanol to oil was 6 : 1, catalyst was 1% weight of oil, the heating temperature was controlled in 250℃ to 270℃, and total flow was 5 L/min. It's indicated that conversion ratio of rapeseed oil to biodiesel changed little if the dosage of co-solvent reduced properly. All these reaction could reach 90% conversion ratio at 6min to 9min with co-solvent added in.

Key words: biodiesel; tubular static mixer; tetrahydrofuran; butanone; continuous process